

## **Verfahren zur indirekten Erhitzung eines durch eine Leitung gefuehrten Mediums**

**Patent number:** DE1085634  
**Publication date:** 1960-07-21  
**Inventor:** BLASKOWSKI HENRY JOHN; HUNTER ARTHUR  
TEMPLETON  
**Applicant:** COMBUSTION ENG  
**Classification:**  
- international:  
- european: B01J8/18H; F23C11/00C; F22B1/08; F22B21/34;  
F23C10/00  
**Application number:** DE1955C012086 19551111  
**Priority number(s):** USX1085634 19541116

Abstract not available for DE1085634

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/2 PLUSPAT

**Titles**

**Original Title** (B) *Verfahren zur indirekten Erhitzung eines durch eine Leitung gefuehrten Mediums*

**Publication information**

**Patent Number** DE1085634 B 19600721 [DE1085634]

**Publication Stage** (B) *Auslegeschrift*

**Patent assignee**

**Patent assignee** (B) COMBUSTION ENG

**Inventor(s)**

**Inventor** (B) BLASKOWSKI HENRY JOHN; HUNTER ARTHUR TEMPLETON

**Priority information**

**Priority Details** US1085634X 19541116 [1954US-X085634]

**Application information**

**Application Data** DEC0012086 19551111 [1955DE-C012086]

**Classification Codes**

**European Class.(ECLA)** B01J-008/18H F22B-001/08 &IDT F22B-021/34 &IDT F23C-010/00 F23C-011/00C

**Other information**

**Document Type** *Intellectual family; Old publication*

2/2 PLUSPAT

**Titles**

**Original Title** (A) *Procédé de préparation d'aminonitriles et de diamines*

**Publication information**

**Patent Number** FR1085634 A 19550204 [FR1085634]

**Publication Stage** (A) *Patent*

**Patent assignee**

**Patent assignee** (A) BASF AG

**Priority information**

**Priority Details** DE1085634X 19521103 [1952DE-X085634]

**Application information**

**Application Data** FR1085634D 19531026

**Classification Codes**

**European Class.(ECLA)** C07C-121/43 C07C-209/48

**Other information**

**Document Type** *Intellectual family; Old publication*

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DEUTSCHES  PATENTAMT

## AUSLEGESCHRIFT 1 085 634

C 12086 Ia/24 c

ANMELDETAG: 11. NOVEMBER 1955

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 21. JULI 1960

1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur indirekten Erhitzung eines durch eine Leitung geführten Mediums, wie es besonders für die Erzeugung und Überhitzung von Dampf verwendet wird.

Es ist bekannt, exotherme Reaktionen, z. B. das Abbrennen von Koks, in einem Fließbett ablaufen zu lassen, das aktive Katalysatoren enthält. Bei diesem Verfahren wird die entstehende Wärme durch wasserdurchflossene Kühlsysteme abgeführt. Ähnliches gilt für andere chemische Verfahren wie die Fischer-Tropsch-Synthese, die Schieferdestillation und für Trocknungsverfahren. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß innerhalb des aus einer aufgewirbelten Schicht der Katalysatoren bestehenden Fließbettes eine Flamme entsteht und aufrechterhalten wird. Die dadurch erzeugte Wärme wird teilweise durch das Rohrschlängensystem abgeführt.

Bei Dampferzeugern benötigt man zur Durchführung eines solchen Verfahrens einen Brennraum, der auch als Strahlungskammer bezeichnet wird, weil die Wärme im wesentlichen durch Strahlung an die Wärmeaustauschflächen abgegeben wird. Diesen Brennraum verlassen die heißen Gase, die den größeren Teil des Wärmehaltes tragen und ihn im Konvektionsteil des Kessels abgeben. Durch diese Trennung in zwei Räume ergeben sich verhältnismäßig große Baueinheiten. Außerdem muß der Brennstoff mit verhältnismäßig hohen Temperaturen über 1500° C verbrannt werden, um das heute übliche Schmelzen der Asche zu erzwingen. Mit dem Schlackenausstrag durch Schmelzen sind die bekannten Probleme der Verschlackung der Brennkammerwände und der Rohrbündel verbunden, die wiederum geringere Wärmeübergangszahlen und gewisse Korrosions- und Erosionsprobleme zur Folge haben.

Auch bei der Erfindung sind die Rohrleitungen in einem Fließbett, das aus einer Wirbelschicht besteht, die aus festen Partikeln ausgewirbelt wird, angeordnet. Die Wirbelschicht enthält aktive Oxydationskatalysatoren und wird durch einen aufströmenden Gasstrom von geeigneter Geschwindigkeit im Wirbelzustand gehalten, so daß die Partikeln nicht mitgerissen werden, sondern der Gasstrom durch einen oberen Spiegel der Schicht austritt. Die Erfindung besteht darin, daß in der Schicht ein Brennstoff-Luft-Gemisch unter Aufrechterhaltung einer unterhalb des Flammpunktes liegenden Temperatur katalytisch vollständig oxydiert wird und Wärmezeugung durch die Berührung des Brennstoff-Luft-Gemisches mit den Partikeln des Katalysators erzeugt wird.

Bei der Erfindung wird also im Gegensatz zu üblichen Dampferzeugern keine brennende Flamme unterhalten, sondern die Wärmezeugung erfolgt durch den katalytischen Oxydationsvorgang. Der

## Verfahren zur indirekten Erhitzung eines durch eine Leitung geführten Mediums

Anmelder:

Combustion Engineering, Inc.,  
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Dipl.-Ing. H. Claessen, Patentanwalt,  
Stuttgart-Zuffenhausen, Hellmuth-Hirth-Str. 42

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 16. November 1954

Arthur Templeton Hunter und Henry John Blaskowski,  
New York, N. Y. (V. St. A.),  
sind als Erfinder genannt worden

2

Wärmeübergang findet in dem gleichen Raum statt, so daß nicht mehr zwischen Brennraum und Konvektionsraum aufgeteilt werden muß. Schon dadurch ergibt sich eine wesentliche Verkleinerung des Kessels. Es können auch pro Raumeinheit des Kessels größere Wärmemengen erzeugt und hohe Wärmeübergangszahlen zwischen Brennstoff und Medium erzielt werden. Daraus ergibt sich eine weitere Verkleinerung der Heizfläche. Da die Oxydationstemperatur unterhalb der Flammtemperatur des Brennstoffes gehalten wird, werden alle die Probleme vermieden, die sich bei den heute üblichen Kesseln aus dem Schmelzvorgang der Asche ergeben.

Gemäß weiterer Erfindung ist die Deaktivierungstemperatur des Oxydationskatalysators kleiner als die Flammtemperatur des Brennstoffes, und es wird in der Wirbelschicht so viel Wärme an die Heizfläche abgegeben, daß die Temperatur der Schicht unterhalb der Deaktivierungstemperatur des Katalysators gehalten wird.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird die erzeugte Dampfmenge durch Änderung der Brennstoffzufuhr geregelt; mindestens wird aber die zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht erforderliche Brennstoffmenge zugeführt.

Da der Betrieb des Kessels nach der Erfindung unterhalb des Flammpunktes sich abspielt, können auch Gase von Abfallbrennstoffen verwendet werden, die mit Hilfe der üblichen Verbrennungsmethoden schwer oder gar nicht verbrannt werden können.

009 567/147

Diese und weitere Merkmale der Erfindung werden nunmehr an Hand der Fig. 1 und 2 beschrieben. Im Anschluß daran werden auch die Betriebsbedingungen und die Vorteile der Erfindung im einzelnen erläutert.

Fig. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht einer Anordnung für das Verfahren nach der Erfindung. Dabei sind einzelne Teile weggebrochen und die Wirbelschicht ist nicht gezeigt, um die Einzelheiten der Konstruktion erkennbar zu machen;

Fig. 2 stellt einen senkrechten Schnitt durch die Anordnung nach Fig. 1 dar, und zwar im wesentlichen nach den Linien 2-2 der Fig. 1.

In Fig. 1 ist mit 10 das Gehäuse, das aus feuerbeständigem Material besteht, bezeichnet. Innerhalb des Gehäuses 10 ist ein Gitter angeordnet, das eine untere Begrenzung und einen Luftverteiler für die Wirbelschicht 14 darstellt, die eine turbulente Oberfläche 16 hat. Die Schicht 14 wird durch Luft aufgewirbelt, die unterhalb der Schicht durch einen Bläser 17 und eine Leitung 19 zugeführt wird. Dabei wird die Luft auf eine gewünschte Temperatur mit Hilfe eines Brenners 18 vorgewärmt, der seinerseits mit Brennstoff und Luft über die Leitungen 20 bzw. 22 gespeist wird. Die Brennstoff- und Luftzufuhr ist mit Hilfe des Ventils 24 regelbar. Die vorgewärmte Luft gelangt von der Leitung 19 in die Füllkammer 25 und passiert das Gitter 12 und wird dadurch gleichmäßig auf dem Querschnitt des Bettes verteilt. Dabei wird die Luftgeschwindigkeit durch das Ventil 26 geregelt. Brennstoff oder ein Brennstoff-Luft-Gemisch wird über einen Verteiler zugeführt, der unter anderem aus einem Vielfach 30 mit der Zuführungsleitung besteht. Andererseits führen von dem Vielfach Verteilerleitungen 34 hinweg, die, über den Querschnitt der Schicht gesehen, in gleichförmigen Abständen angeordnet sind, und zwar unmittelbar oberhalb des Gitters 12. Der Brennstoff strömt durch die vielen Öffnungen, die längs der Verteilerleitungen 34 angeordnet sind, aus und mischt sich mit der vorgewärmten Luft, die durch das Gitter 12 aufwärts in die Schicht 14 strömt.

Innerhalb der Wirbelschicht ist eine Rohrgruppe angeordnet, die aus in waagerechter Richtung nebeneinander angeordneten Rohrschlangen 36 besteht. Jede dieser Rohrschlangen besteht aus einem sinusförmig in einer einzigen Ebene gebogenen Rohr und bildet so ein Feld. Der Eingang des Rohres ist mit dem Einlaßverteiler 38 und der Ausgang des Rohres mit dem Ausgangsverteiler 40 mit Hilfe der Verbindungsrohre 42 verbunden. Dem Eingangsverteiler 38 wird das zu erhitzende Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit über die Speiseleitung 44 zugeführt. Um die Verteilung dieser Flüssigkeit auf die verschiedenen Schlangen 36 wirksam steuern zu können, wird der Einlaßverteiler 38 in drei verschiedene Abschnitte geteilt, von denen jeder mit der Speiseleitung 44 über ein Ventil 46 in Verbindung steht. Nach Eintritt in den Verteiler 38 fließt die Flüssigkeit in die Verbindungsrohre 42, deren Eingang mit einer Meßöffnung versehen ist, und von da durch die betreffenden Rohrschlangen und gelangt schließlich über die Verbindungsrohre 42 in die Kopfleitung 40. Von da wird sie zu irgendeiner gewünschten Stelle geleitet. Um eine noch gleichmäßigere Temperaturverteilung vom vorderen zum hinteren Teil der Wirbelschicht zu erreichen, werden die Schlangen mit den Kopfleitungen so verbunden, daß die Strömungsrichtungen der Flüssigkeit durch die Masse hindurch in benachbarten Rohrschlangen einander entgegengesetzt sind.

Die Verbrennungsgase, die durch die katalytische Oxydation des Brennstoffs innerhalb der Wirbelschicht

14 entstehen, können nach ihrem Austritt aus der Schicht an der Oberfläche 16 in nicht dargestellter Weise über zusätzliche Wärmeaustauschflächen geführt werden oder durch eine Wirbelschicht neutralen Materials geleitet werden, in dem Wärmeaustauschflächen angeordnet sind, um dadurch die Temperatur der Gase weiter herabzusetzen, ehe sie dem Schornstein zugeleitet werden.

Um feine Teile, z. B. kleine Partikeln des Katalysators, die aus der Wirbelschicht ausgetreten sind, oder Ascheteilchen, die bei der Oxydation von Asche enthaltenden Brennstoffen entstehen, aufzusammeln, kann in nicht dargestellter Weise ein Zyklonseparator vorgesehen sein.

Beim Betrieb des Systems nach Fig. 1 wird bei der Einschaltung der Vorwärm Brenner 18 gezündet und die heiße vorgewärmte Luft aufwärts durch die Schicht getrieben, um sie, die ganz oder zum Teil aus Partikeln eines Oxydationskatalysators besteht, auf eine Temperatur von 420 bis 600° C zu bringen. Bei dieser Temperatur findet die Oxydation des anschließend zugeführten Brennstoff-Luft-Gemisches in genügendem Umfange statt, um eine minimale Betriebstemperatur des Katalysators aufrechtzuerhalten. Diese minimale Betriebstemperatur schwankt etwas je nach der Aktivität des Katalysators. Allgemein kann gesagt werden, daß die minimale Betriebstemperatur bei gegebenen Betriebsbedingungen um so kleiner ist, je größer die Aktivität des Katalysators ist. Während der Vorwärmperiode muß die Schicht nicht unbedingt aufgewirbelt sein. Für bestimmte Fälle kann es sogar vorteilhaft sein, insbesondere im Hinblick auf einen etwaigen Wärmeverlust, die Masse mit verhältnismäßig geringem Gaststrom in ihrem statischen Zustand vorzuwärmen.

Nachdem die Schicht auf die untere Aktivierungstemperatur des Katalysators bei den gewählten Betriebsbedingungen vorgewärmt wurde, wird ihr Brennstoff über die Verteilerleitungen 34 zugeführt. Dabei wird die zugeführte Menge so eingestellt, daß die Wirbelschicht erhalten bleibt. Das Brennstoff-Luft-Gemisch, das so erzeugt wurde, reagiert katalytisch an der Oberfläche des Katalysators, so daß der Brennstoff oxydiert und innerhalb der Schicht Hitze erzeugt wird. Gleichzeitig wird Wasser, Dampf oder eine andere Flüssigkeit, die erhitzt werden soll, durch die Schlangen 36 hindurchgeführt. Dabei nimmt die Flüssigkeit Wärme von der Schicht auf und wird selbst erhitzt. Die Gase, die aus der Schicht austreten und eine erhöhte Temperatur von z. B. 315 bis 600° C haben, können einem weiteren Wärmeentzug unterworfen werden, und zwar auf irgendeine gewünschte Weise, ehe sie durch einen Schornstein der Atmosphäre zugeführt werden.

Die minimal erforderliche Tiefe der Wirbelschicht, die für einen wirtschaftlichen Betrieb erforderlich ist, wird von einer Anzahl von Faktoren beeinflusst, und zwar in der Hauptsache durch die Menge des zugeführten Brennstoffes und der zugeführten Luft sowie durch die Aktivität des Katalysators. Im allgemeinen kann man sagen, daß, je weniger aktiv der Katalysator und je größer die durch die Schicht hindurchgeführte Brennstoffmenge ist, desto größer auch die Höhe der Wirbelschicht ist, die für die vollständige Oxydation des Brennstoffes erforderlich ist. Die minimale Höhe der Flüssigkeitssäule ist auch abhängig davon, wie dicht innerhalb der Schicht die Wärmeaustauschflächen angeordnet sind, um die gewünschte Betriebstemperatur unter bestimmten Bedingungen oder Bereichen von Bedingungen zu erreichen. Unter Berücksichtigung

dieser Faktoren kann allgemein gesagt werden, daß die Höhe der Wirbelschicht von minimal 0,15 m bis höchstens 0,9 m oder 1,2 m schwankt.

Die Schicht muß nicht vollständig aus Partikeln eines Oxydationskatalysators bestehen, sondern es können auch Partikeln eines anderen, im wesentlichen neutralen Materials enthalten sein. Solche Partikeln sind z. B. Sand, Ton, geschmolzene Silikate u. dgl. Der Einschluß solcher Partikeln in die Schicht verkleinert die Aktivität der Wirbelschicht. Dies ist aber in manchen Fällen erwünscht, z. B. wenn ein hochaktiver Katalysator benutzt wird, der nur eine Wirbelschicht geringer Höhe verlangt, z. B. 0,23 m. In diesen Fällen kann man ausreichende katalytische Oberflächen nur so erzielen, weil sonst die Heizaustauschflächen nicht dicht genug nebeneinanderliegen, um die gewünschte Temperatur bei gegebenen Bedingungen für die Wirbelschicht aufrechtzuerhalten.

Die Steuerung der Temperatur ist ein wesentlicher Faktor des Verfahrens, weil die Aktivität des Oxydationskatalysators aufrechterhalten werden muß, also seine Deaktivierungstemperatur nicht unterschritten werden darf. Diese Deaktivierungstemperatur kann bei den oben erwähnten Katalysatoren z. B. zwischen 820 und 1100° C schwanken. Praktisch wird die Steuerung der Temperatur der Schicht in der Hauptsache dadurch erzielt, daß die innerhalb der Schicht angeordnete Wärmeaustauschfläche genügend dicht gewählt wird bei einer gegebenen Wärmezufuhr. Dabei wird so geregelt, daß die Temperatur der Schicht immer unterhalb der Deaktivierungstemperatur des Katalysators, aber oberhalb seiner minimalen Aktivierungstemperatur liegt. Je größer die Wärmezufuhr zu der Schicht (ausgedrückt z. B. in cbm eines bestimmten Brennstoff-Luft-Gemisches je sec und je qm des Querschnittes der Schicht) ist, um so größer muß die Dichte der Wärmeaustauschfläche innerhalb der Schicht sein (ausgedrückt z. B. in qm von Wärmeaustauschfläche je cbm Volumen der Schicht), um die erforderliche Wärmeabfuhr zu erzielen und die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten. Für eine bestimmte Wärmezufuhr zu der Schicht hängt die Dichte der Wärmeaustauschfläche auch von dem Wärmeübergangskoeffizienten an der Wärmeaustauschfläche und von der mittleren Temperatur der Flüssigkeit in den Wärmeaustauschrohren ab. Wenn die Anordnung beispielsweise zur Erhitzung von Wasser auf 77° C benutzt wird, so wird bei einer bestimmten Wärmezufuhr weniger Wärmeaustauschfläche benötigt, um die vorbestimmte Temperatur der Schicht aufrechtzuerhalten, als wenn man die Anordnung zur Überhitzung von Dampf auf eine Temperatur von 535° C benutzt. Unter den üblichen Bedingungen, bei denen ein Brennstoff-Luft-Gemisch etwa im theoretischen Verhältnis innerhalb der Schicht oxydiert wird, würde die Temperatur der Schicht ohne Kühlung Flammtemperaturen in der Größenordnung von 1660° C erreichen. Wenn man Wärmeaustauschflächen in geeignetem Umfange innerhalb der Schicht anbringt und die Wärme über die umlaufende Flüssigkeit abführt, kann die Temperatur der Schicht unterhalb der gewünschten Grenze, nämlich unterhalb der Deaktivierungstemperatur des Katalysators gehalten werden, z. B. in der Größenordnung von 535 bis 820° C.

Die Regulierung der Ausgangsleistung der Anordnung kann durch Änderung des Stromes des Brennstoffgemisches je Querschnittseinheit der Schicht geregelt werden. Bei einer gegebenen Anordnung ist eine derartige Regelung jedoch dadurch begrenzt, daß

einerseits die Schicht im aufgewirbelten Zustand und andererseits die Temperatur der Schicht innerhalb bestimmter Grenzen gehalten werden müssen. Diese sind gegeben durch die unterste Aktivierungstemperatur des Katalysators und andererseits die obere Deaktivierungstemperatur des Katalysators. So kann bei Spitzenlasten der Strom des Brennstoffgemisches durch die Schicht bis zu dem Punkt erhöht werden, bei dem die Schicht die höchstzulässige Betriebstemperatur erreicht, oder bis zu dem Punkt, bei dem die maximale Wirbelgeschwindigkeit erreicht ist, je nachdem, welche dieser begrenzenden Bedingungen zuerst unter den besonderen Betriebsverhältnissen erreicht wird. Bei minimalen Lasten kann der Strom des Brennstoffgemisches durch die Schicht vermindert werden, bis die minimal zulässige Temperatur der Schicht oder die minimale Wirbelgeschwindigkeit erreicht ist. Auch hier kommt es darauf an, welche begrenzende Bedingung zuerst eintritt.

Es ist auch möglich, die Wärmezufuhr und -abfuhr zu der Anordnung zu ändern, indem man die Zusammensetzung des Brennstoff-Luft-Gemisches, das der Schicht zugeführt wird, ändert. Wenn man z. B. den Betrag der Überschußluft ändert, kann die Wärmezufuhr unabhängig von der Wirbelgeschwindigkeit geändert werden. Bei wirtschaftlicher Betriebsweise jedoch, bei der größter Wirkungsgrad erwünscht ist, sollte die Menge der Überschußluft auf dem Minimum gehalten werden, das für eine genügende Oxydation des Brennstoffes ausreicht. Bei dem Verfahren nach der Erfindung, bei dem die Oxydation des Brennstoffes katalytisch erfolgt, genügt schon geringe Überschußluft, z. B. 2 bis 5% im Gegensatz zu 10 bis 30% bei den heute üblichen Kesseln, um vollständige Oxydation des Brennstoffes zu erzielen.

Beispiele für Oxydationskatalysatoren, die besonders für das Verfahren nach der Erfindung geeignet sind, sind aktivierte Formen von Metalloxyden, die mit einer geringen Menge eines feinverteilten Metalls imprägniert sind. Geeignet sind z. B. Oxyde aus Aluminium, Beryllium, Thorium, Zirkonium oder Magnesium oder Mischungen dieser Oxyde. Imprägniert werden die Oxyde oder Oxydmischungen mit kleinen Mengen feinverteilten Metalls, z. B. mit Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Silber, Kupfer, Chrom, Magnesium, Nickel, Kobalt. Man kann auch Kombinationen dieser Metalle, z. B. Chrom—Silber, Chrom—Kupfer oder Kupfer—Magnesium verwenden, die sich als besonders geeignet herausgestellt haben. Bekanntlich besitzen die aktivierten Formen dieser Metalloxyde, wie z. B. aktivierte Tonerde, einen porösen Aufbau mit einem großen Volumen der Poren und damit einer großen Oberfläche. Die aktivierte Form wird durch gesteuerten Wasserentzug einer wasserenthaltenden Form des Oxyds hergestellt. Dabei ist eine Steuerung der Temperatur während des Wasserentzugs erforderlich, um die Zerstörung der Struktur der Poren zu verhindern. Aktivierte Tonerde z. B. kann durch Niederschlagen eines wässrigen Tonerdegels aus der Lösung eines Aluminiumsalzes hergestellt werden. Dieses Gel wird dann getrocknet und anschließend sorgfältig bei einer Temperatur unterhalb 1100° C erhitzt, um das hydrierte Wasser auszutreiben und ein teilweise oder im wesentlichen wasserfreies Oxyd herzustellen, das auch als Gamma-Tonerde bezeichnet wird. Katalytisch aktive Tonerde kann auch aus dem in der Natur vorkommenden Bauxit hergestellt werden, das hydrierte Tonerde enthält. Dies geschieht durch Ausscheiden der Unreinheiten, z. B. Eisen und Silikate, Erhitzung bei Tem-

peraturen unterhalb 1100° C zur Austreibung des hydrierten Wassers. Im Gegensatz zu der aktivierten Form besitzen andere Formen der Tonerde und ähnlicher Oxyde, z. B. die sogenannte Alpha-Tonerde, die auch als Korund bezeichnet wird oder als Alundum im Handel ist, verhältnismäßig dichten Aufbau und haben selbst in Verbindung mit Metallen geringe oder gar keine Oxydationsaktivität.

Die Metallmenge, die zur Imprägnation des aktivierten Oxyds benutzt wird, kann erheblich schwanken, und die optimale Menge hängt zu einem gewissen Grade von dem gewählten Metall ab. Im Falle des Platins oder Palladiums z. B. sind nur geringe Mengen nötig, um einen Oxydationskatalysator sehr guter Aktivität zu erzeugen. Man benötigt beispielsweise 0,1 bis 1% des Gewichts des aktivierten Metalloxydes. Bei anderen Stoffen, z. B. einer Silber-Chrom-Kombination, ist ein etwas höherer Prozentsatz des Metalls, z. B. zwischen 2 und 5%, wünschenswert.

Die Imprägnierung des aktiven Oxyds kann auf irgendeine Weise herbeigeführt werden, die eine feine Verteilung des Metalls auf der Oberfläche des Oxyds erzeugt; am besten geschieht dies, indem das Metalloxyd, z. B. die aktivierte Tonerde, in die Lösung eines Salzes des gewünschten Metalls getaucht und dann dieses Salz zersetzt wird. Aktivierte Tonerde z. B. kann in eine 1%ige (Gewicht) wäßrige Lösung einer Chlor-Platin-Säure getaucht werden. Es wird dann getrocknet und das Platinsalz in metallisches Platin durch Erhitzung umgewandelt. Durch diese Imprägnation wird das Platin auf die Oberfläche der Tonerde äußerst fein verteilt.

Die Größe der Partikeln, aus denen die Schicht gebildet wird, kann über einen großen Bereich schwanken, z. B. zwischen einer Partikelgröße in der Größenordnung von 100 bis 200 Mikron, wie sie gewöhnlich in der Technik aufgewirbelter Schichten benutzt werden, bis zu Partikeln, die wesentlich größer sind, z. B. bis zu 500 oder sogar 5000 Mikron. Die Oberflächengeschwindigkeit (die lineare Geschwindigkeit des verflüssigenden Gasstromes in einem anderen Gehäuse, berechnet auf normale Bedingungen), die notwendig ist, um die Schicht in einer verflüssigten Bedingung zu halten, schwankt natürlich mit der Größe der Partikeln. Für aufgewirbelte Schichten, die Partikeln in der Größenordnung von 100 bis 200 Mikron enthalten, beträgt diese Geschwindigkeit 0,3 bis 0,6 m/sec. Mit steigender Größe steigt die Geschwindigkeit, z. B. für Partikeln in der Größenordnung von 5000 Mikron auf 6 m/sec. Die höchste Temperatur, bei der Katalysatoren der erwähnten Art benutzt werden können, schwankt etwas je nach der Art des verwendeten Katalysators. Diese Temperaturen bewegen sich jedoch in Bereichen unterhalb von 1100° C. Für einen Platinkatalysator auf Tonerde z. B. liegt die höchste Betriebstemperatur in der Größenordnung zwischen 980 und 1100° C. Ein anderer Katalysator, der auch aus Tonerde besteht, aber mit einer Metallkombination, z. B. Chrom—Silber oder Chrom—Kupfer, imprägniert ist, wird bei Temperaturen in der Größenordnung von 875° C inaktiv.

Allgemein sei festgestellt, daß für den Zweck der Erfindung Oxydationskatalysatoren mit den folgenden Eigenschaften verwendbar sind: Gute Aktivität, d. h. die Fähigkeit, die Oxydation von Brennstoffen in erheblichem Umfange bei verhältnismäßig geringen Betriebstemperaturen, z. B. zwischen 315 und 535° C, zu fördern in Verbindung mit der Fähigkeit, auch bei

höheren Temperaturen, z. B. zwischen 615 und 980° C, betriebsfähig zu bleiben, ohne inaktiv zu werden. Schließlich ist eine gute physikalische Stabilität erforderlich, z. B. Widerstandsfähigkeit gegen Erosion, Abnutzung und andere Arten der Zerstörung.

Als geeignete Brennstoffe für den Betrieb mit Wirbelschichten, die aus Oxydationskatalysatoren bestehen, können z. B. natürliche Gase, Wassergas, Generatorgas usw., sein. Es können aber auch flüssige Brennstoffe, wie Brennöle, und feinverteilte feste Brennstoffe, wie Kohlenstaub, oder feste Brennstoffe, wie Kohle, verwendet werden, sollte der Brennstoff vorzugsweise zunächst in einem feinverteilten Zustand übergeführt werden, ehe er der Schicht zugeführt wird. Bei Ölen z. B. sollte zunächst für eine Zerstäubung oder Verdampfung gesorgt werden, um schnelle und vollständige Oxydation an der Oberfläche des Katalysators zu erzielen. Bei Kohle oder anderen festen Brennstoffen sollte Staub von einem Ausmahlungsgrad von mindestens 6400 Maschen pro cm<sup>2</sup> verwendet werden, um eine günstige katalytische Reaktion zu erzielen. In manchen Fällen kann es wünschenswert sein, Brennstoffgemische zuzuführen, z. B. ein Gemisch von Kohle mit einem Brenngas. Der Brennstoff kann vorher mit der für die Oxydation nötigen Luft gemischt werden, kann aber auch der Wirbelschicht durch unmittelbare Einspritzung zugeführt werden. Das letztere geschieht mit Hilfe von Verteilungsanordnungen, die, wie im Ausführungsbeispiel dargestellt, in der Schicht angeordnet sind.

Obgleich man üblicherweise atmosphärische Luft bei der Erfindung verwenden wird, sei darauf hingewiesen, daß auch andere sauerstoffhaltige Gase, wie z. B. mit Sauerstoff angereicherte Luft oder Mischungen von Luft und Rauchgasen oder sogar reiner Sauerstoff, verwendet werden können. Der Ausdruck »Luft« in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen bezieht sich daher auch auf diese anderen sauerstoffhaltigen Gase.

Das Verfahren nach der Erfindung arbeitet auch wirtschaftlich mit Abfallgasen geringen Wärmeinhalts, die nur schwer oder gar nicht mit der Flamme verbrannt werden können. Solche Abfallgase entstehen z. B. beim Abbrennen der Koksablagerung bei den Crackkatalysatoren der Regenerationsöfen der katalytischen Crackprozesse bei kontrollierten Temperaturbedingungen. Diese Gase verlassen den Regenerationsofen gewöhnlich bei einer Temperatur von 435° C und enthalten 3 bis 8% Kohlenoxyd. Da diese Mischungen nicht entflammbar sind, sind sie mit der Flamme nur brennbar, wenn sie vorher auf sehr hohe Temperaturen, z. B. 1200 bis 1440° C, erhitzt werden. Solche Brennstoffgemische können jedoch vollständig wirtschaftlich nach dem Verfahren nach der Erfindung bei sehr viel niedrigeren Temperaturen oxydiert werden.

Das Verfahren nach der Erfindung wird seine hauptsächlichste Anwendung bei der Erzeugung und Überhitzung von Dampf finden, um die üblichen Kessel zu ersetzen. Es kann aber auch zur indirekten Erhitzung anderer Flüssigkeiten verwendet werden, z. B. zur Erzeugung heißen Wassers für häusliche, gewerbliche und industrielle Zwecke oder für die Vorwärmung von Öl, wie es in Petroleumraffinerien üblich ist, ehe das Öl den Destillationstürmen oder anderen Einheiten zugeführt wird.

Die Erfindung ermöglicht in einem wirtschaftlichen und praktischen Umfange die Erregung größerer Wärmemengen, als sie beim Betrieb normaler Kessel-



brennkammern erzielt werden können. Mit Katalysatoren der oben beschriebenen Art können z. B. Wärmemengen in der Größenordnung von 890 000 bis 8 900 000 kcal je cm<sup>3</sup> des Volumens der Wirbelschicht und pro Stunde gut erreicht werden. Es ist auch eine Wärmeezeugung oberhalb dieser Werte möglich. Die erzeugte Wärmemenge je Raumeinheit des Volumens der Schicht hängt von der Aktivität des Katalysators ab. Je aktiver der Katalysator, desto größere Wärmemengen können im allgemeinen erzeugt werden. Nimmt man hinzu, daß innerhalb der Wirbelschicht beispielsweise Wärmeübergangszahlen von 81 bis 190 kcal/m<sup>2</sup> der Wärmeaustauschfläche je Grad Temperaturdifferenz und je Stunde im normalen Betrieb erzielt werden können, so ergibt sich eine erhebliche Verminderung der Größe des Kessels.

Das nachstehende Beispiel beleuchtet die Erfolge, die durch die Erfindung erreichbar sind. Es wurde ein Katalysator benutzt, der aus Körnern aktivierter Tonerde besteht, die mit 0,2 Gewichtsprozent Platin imprägniert sind. Die Körner haben die Form eines Zylinders mit einem Durchmesser und einer Länge von etwa 2,18 mm. In einem zylindrischen Behälter war eine Schicht solcher Körner enthalten, die im Ruhezustande eine Höhe von 225 mm hatten. Brennstoff-Luft-Gemisch aus Stadtgas oder Propan mit etwa 2% Überschußluft wurden durch die Schicht geführt, und zwar mit einer für den Wirbelzustand ausreichenden Geschwindigkeit, um die Schicht im kochenden oder verflüssigten Zustand zu halten. Die Oberflächengeschwindigkeit durch die Schicht hindurch betrug etwa 2,11 m/sec. Die Höhe der Schicht im Wirbelzustand betrug etwa 270 mm. In der Schicht war eine Wärmeaustauschfläche, die aus einer zylindrischen Schlange bestand, vorgesehen, durch die Wasser mit verschiedenen Geschwindigkeiten zur Erzeugung von heißem Wasser oder zur Erzeugung von Dampf hindurchgeführt wurde. Durch geeignete Anordnung der Wärmeaustauschfläche innerhalb der Schicht wurde die Temperatur der Schicht innerhalb der Grenzen 610 bis 858° C gehalten. Unter diesen Bedingungen wurde vollständige Oxydation des Brennstoffes innerhalb der Schicht an der Oberfläche des Katalysators erreicht. Die erzeugte Wärmemenge betrug ungefähr 8 010 000 kcal/m<sup>3</sup> des Volumens der Schicht je Stunde. Der Wärmeübergangskoeffizient zur Rohrschlange lag in der Größenordnung von 95 bis 132 kcal/m<sup>2</sup> der Schlangenfläche je Grad der Temperaturdifferenz zwischen der Schicht und der Flüssigkeit im Rohr je Stunde.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die vorstehende Beschreibung und die Beispiele lediglich

zur Erläuterung dienen und daß viele Abwandlungen im Rahmen der Erfindung für den Fachmann möglich sind.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur indirekten Erhitzung eines durch eine Leitung geführten Mediums unter Benutzung einer die Leitung umgebenden, aus festen Partikeln bestehenden Schicht, die aktive Oxydationskatalysatoren enthält und durch einen aufwärts strömenden Gasstrom solcher Geschwindigkeit im aufgewirbelten Zustand gehalten wird, daß die Partikeln nicht mitgerissen werden, sondern der Gasstrom aus einem oberen Spiegel der Schicht austritt (Wirbelschichtverfahren), dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht ein Brennstoff-Luft-Gemisch unter Aufrechterhaltung einer unterhalb des Flammpunktes liegenden Temperatur katalytisch vollständig oxydiert wird, so daß durch die Berührung des Brennstoff-Luft-Gemisches mit den Partikeln des Katalysators Wärme in der Schicht erzeugt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deaktivierungstemperatur des Oxydationskatalysators unterhalb der Flammpunkttemperatur liegt und daß in der Wirbelschicht so viel Wärme an die Heizflächen abgegeben wird, daß die Temperatur unterhalb der Deaktivierungstemperatur gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Wasser zum Zwecke der Dampferzeugung die Leitungen durchströmt, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des erzeugten Dampfes durch Änderung der Brennstoffzufuhr geregelt wird, daß aber mindestens die zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht erforderliche Brennstoffmenge zugeführt wird.

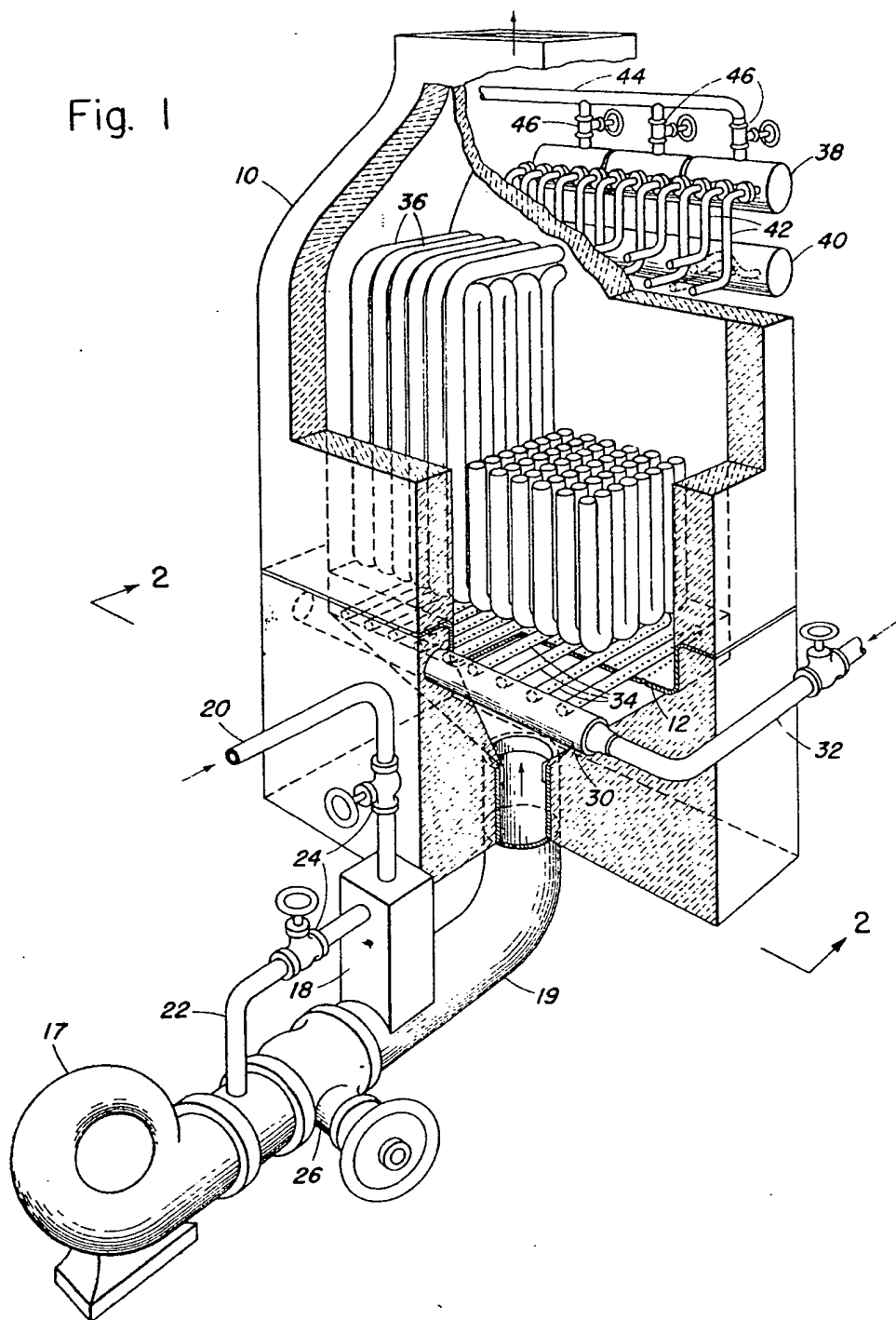
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Wirbelschicht unterhalb von 1100° C gehalten wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Brennstoff und Luft im Gemisch so gewählt wird, daß es nicht entflammbar ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 716 852;  
Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, 1. Bd., 1951, 3. Auflage, S. 921 und 922.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



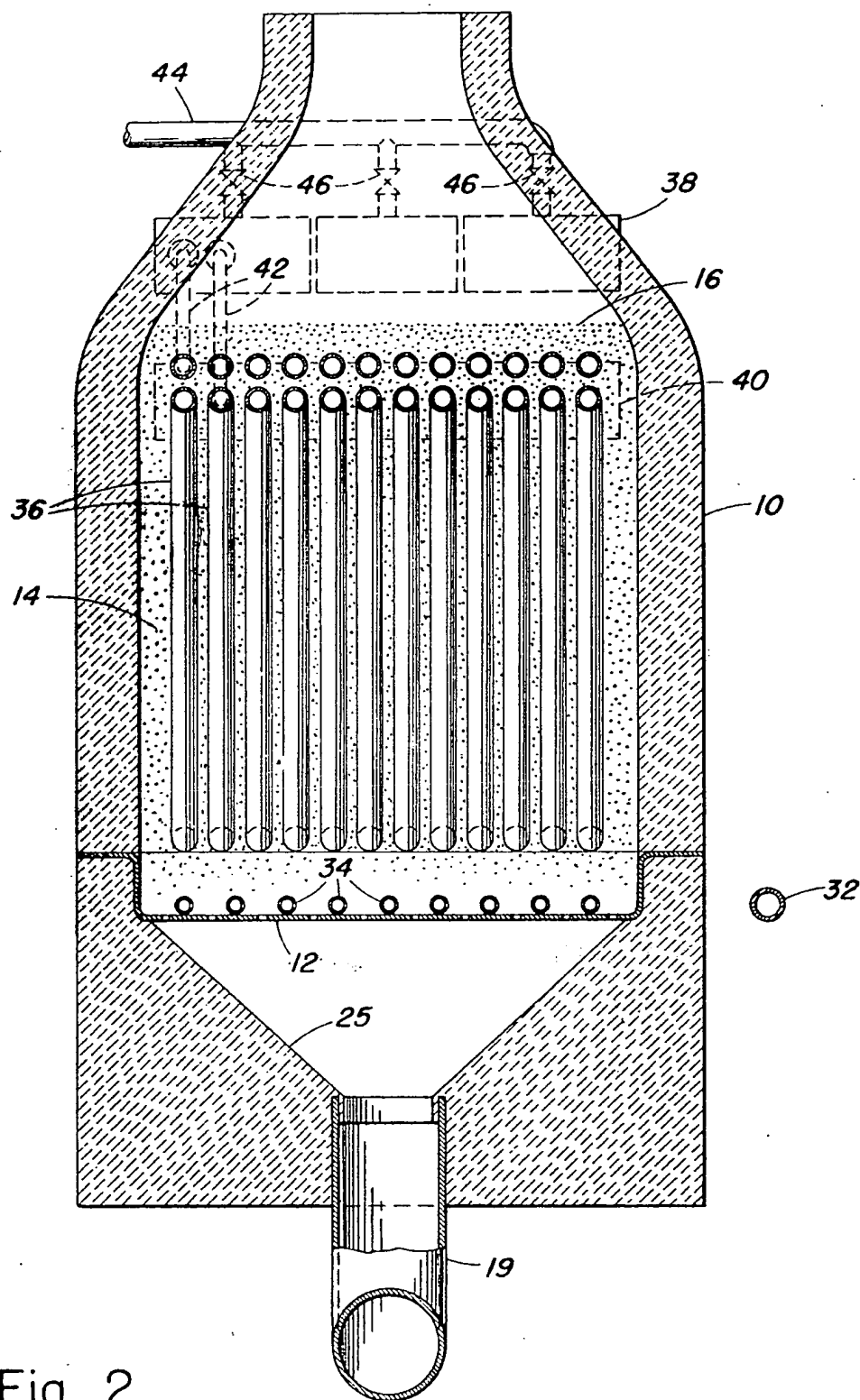


Fig. 2

11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**